

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/42310 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 2/00 NICKOLAUS, Ralf [DE/DE]; Riether Strasse 61, 48317 Drensteinfurt (DE). BREMSER, Wolfgang [DE/DE]; Am Brook 10, 48165 Münster (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11006
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. November 2000 (08.11.2000) (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878 Ratingen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 59 923.8 11. Dezember 1999 (11.12.1999) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE). (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder und
- (72) Erfinder: BENDIX, Maximilian [DE/DE]; Heideggerstrasse 37, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSS, Reinhold [DE/DE]; An der Landwehr 1, 48565 Steinfurt (DE).
- Veröffentlicht:
- Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS PRIMARY DISPERSIONS AND COATING MATTERS, A METHOD FOR PRODUCING SAME AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE PRIMÄRDISPERSIONEN UND BESCHICHTUNGSTOFFE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous primary dispersions and coating matters containing dispersed and/or emulsified, solid and/or liquid polymer particles and/or dispersed solid core-shell particles having a particle diameter  $\leq 500$  nm. The inventive dispersions and coating matters can be produced by means of controlled radical micro or miniemulsion polymerisation of (A) at least one olefinically unsaturated monomer and (B) at least one olefinically unsaturated monomer of the general formula (I):  $R^1R^2C=CR^3R^4$ , wherein the radicals  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$ , independently from each other, stand for hydrogen atoms or substituted or unsubstituted alkyl-, cycloalkyl-, alkylcycloalkyl-, cycloalkylalkyl-, aryl, alkylaryl-, cycloalkylaryl-arylalkyl- or arylcycloalkyl radicals, whereby said last monomer is different from the monomer (A), with the proviso that at least two of the variables  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  stand for substituted or unsubstituted aryl-, arylalkyl- or arylcycloalkyl radicals, especially substituted or unsubstituted aryl radicals, and in the presence of (C) at least one hydrophobe cross-linking agent for the copolymer resulting from the starting products (A) and (B). The invention also relates to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmesser  $\leq 500$  nm, Herstellbar durch kontrollierte radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation von (A) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und (B) mindestens einem von olefinisch ungesättigten Monomer (A) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel (I):  $R^1R^2C=CR^3R^4$ , worin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Massgabe, dass mindestens zwei der Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen; in der Gegenwart von zumindest (C) mindestens einem hydrophoben Vernetzungsmittel für das aus den Ausgangsprodukten (A) und (B) resultierende Copolymerisat; sowie ihre Verwendung.

WO 01/42310 A2



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

## **Wäßrige Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wäßrige Primärdispersionen und  
5 Beschichtungsstoffe, die dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige  
Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines  
Teilchendurchmessers  $\leq 500$  nm enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende  
Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung der neuen wäßrigen  
Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe durch die kontrollierte radikalische  
10 Mikro- und Miniemulsionspolymerisation. Des weiteren betrifft die vorliegende  
Erfindung die Verwendung der neuen wäßrigen Primärdispersionen und  
Beschichtungsstoffe zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen und  
ein- oder mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen in der  
Automobilerst- und -reparaturlackierung, der industriellen Lackierung, inklusive  
15 Container Coating, Coil Coating und der Beschichtung elektrotechnischer Bauteile,  
und der Möbellackierung.

Mikro- und Miniemulsionen sind Dispersionen aus Wasser, einer Ölphase und einer  
oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen, die eine Tröpfchengrößen von 5 bis  
20 50 nm (Mikroemulsionen) oder von 50 bis 500 nm aufweisen. Dabei gelten  
Mikroemulsionen als thermodynamisch stabil, wogegen die Miniemulsionen als  
metastabil angesehen werden (vgl. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers,  
Editoren. P. A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, John Wiley and Sons, Chichester,  
New York, Weinheim, 1997, Seiten 700 und folgende; Mohamed S. El-Aasser,  
25 Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, 30<sup>th</sup> Annual Short  
Course, Volume 3, June 7-11, 1999, Emulsion Polymers Institute, Lehigh University,  
Bethlehem, Pennsylvania, U.S.A.). Beide Arten von Dispersionen finden in der  
Technik breite Anwendung beispielsweise in Reinigern, Kosmetika oder  
Körperpflegeprodukten. Sie können aber auch anstelle der üblichen

Makroemulsionen, bei denen Tröpfchengrößen  $>1.000$  nm vorliegen, für Polymerisationsreaktionen verwendet werden.

Hierbei wäre es wünschenswert, die radikalische Polymerisation in der Mikro- und  
5 Miniemulsion in der sogenannten batch-Fahrweise durchzuführen, bei der die  
gesamte Menge der Monomeren in einem wäßrigem Medium vorgelegt, emulgiert  
und anschließend auspolymerisiert wird. Hierdurch könnten die Probleme, welche  
sich aus der Zulauffahrweise ergeben, von vornherein vermieden werden. Diese  
bestehen insbesondere in einem vergleichsweise hohen meß- und regeltechnischen  
10 sowie apparativen Aufwand und darin, daß die zulaufenden Monomeren nicht zum  
Polymerisationsort gelangen, sondern wie bei der Makroemulsionspolymerisation als  
Monomerenreservoir für die gestarteten Monomerentropfen dienen. Dadurch  
ändern diese laufend ihre Zusammensetzung, was im Falle ihrer nachträglichen  
Initiierung zur Uneinheitlichkeit in der Zusammensetzung der resultierenden  
15 Polymerisateilchen führen kann.

Die Herstellung wäßriger Primärdispersionen mit Hilfe der radikalischen  
Miniemulsionspolymerisation ist beispielsweise aus der internationalen  
Patentanmeldung WO 98/02466 oder den deutschen Patentschriften DE-A-196 28  
20 143 und DE-A-196 28 142 bekannt. Bei diesen bekannten Verfahren können die  
Monomeren in der Gegenwart unterschiedlicher niedermolekularer, oligomerer oder  
polymerer hydrophober Substanzen copolymerisiert werden. Außerdem können  
hydrophobe, in Wasser wenig lösliche organische Hilfsmittel wie Weichmacher,  
Verbesserer der Klebrigkeit der resultierenden Verfilmung, Filmbilddhilfsmittel oder  
25 sonstige nicht näher spezifizierte organische Additive in die Monomertröpfchen der  
Miniemulsion eingearbeitet werden. Die Verwendung von Diphenylethylen als  
Comonomer und von hydrophoben Vernetzungsmitteln für die aus den Monomeren  
gebildeten Copolymerisate geht aus den oben genannten Patentschriften ebenso wenig  
hervor wie die Verwendung der bekannten wäßrigen Primärdispersionen für die

Herstellung von Beschichtungsstoffen. Zwar lösen die bekannten Verfahren in gewissem Umfang das Problem der Exothermie der radikalischen Polymerisation und Copolymerisation, indes ist hierfür ein erhöhter meß- und regeltechnischer Aufwand zu betreiben.

5

Wäßrige Beschichtungsstoffe auf der Basis von wäßrigen Primärdispersionen, die feste Kern-Schale-Partikel enthalten und durch Miniemulsionspolymerisation von Monomeren in der Gegenwart hydrophober Polymere hergestellt worden sind, sind aus den Patentschriften EP-A-0 401 565, WO 97/49739 oder EP-A-0 755 946  
10 bekannt. Die Verwendung von Diphenylethylen als Comonomer und die Copolymerisation in der Gegenwart von hydrophoben Vernetzungsmitteln für die aus den Monomeren gebildeten Copolymerisate gehen aus diesen Patentschriften nicht hervor. Obwohl die bekannten Beschichtungsstoffe bereits zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, treten noch immer Probleme auf, die mit einer  
15 unzureichenden Verteilung der Vernetzungsmittel in den wäßrigen Dispersionen verbunden sind. Dies führt insbesondere dazu, daß eine größere Menge an Vernetzungsmitteln verwendet werden muß, als theoretisch notwendig wäre. Unumgesetzte Vernetzungsmittel können dann u. U. die anwendungstechnischen Eigenschaften der aus den Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen  
20 schädigen.

Die Mikroverkapselung hydrophober organischer Lösemittel oder von Zielmaterialien wie Bioziden und Herbiziden in wasserunlöslichen Kern-Schale-Partikeln, hergestellt durch Miniemulsionspolymerisation, ist aus den Patentschriften EP-A-0 203 724 oder  
25 US-A-4,677,003 bekannt. Die Copolymerisation wird jedoch nicht in der Gegenwart von hydrophoben Vernetzungsmitteln für die aus den Monomeren gebildeten Copolymerisate durchgeführt. Ebensowenig wird die Verwendung von Diphenylethylen als Comonomer beschrieben.

Aus den Patentschriften EP-A-0 622 389 oder DE-A-43 14 297 ist die Copolymerisation von Monomeren in der Gegenwart von blockierten Polyisocyanaten und von Epoxidharzen bekannt. Es wird indes nicht die Technik der Miniemulsionspolymerisation angewandt. Ein vergleichbares Verfahren, bei dem die Vernetzungsmittel jedoch nicht näher spezifiziert werden, geht aus den Patentschriften EP-A-0 758 347 oder WO 95/29944 hervor. Die entsprechenden bekannten Copolymerisate bzw. ihre Primärdispersionen werden zur Herstellung von Beschichtungsstoffen verwendet. Die bekannten Beschichtungsstoffe weisen ebenfalls die Probleme auf, die mit einer nicht ausreichend feinen Verteilung der Vernetzungsmittel in den Beschichtungsstoffen verbunden sind.

Die für die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten angewandte radikalische Polymerisation ist häufig sehr exotherm und schwer zu regeln. Für die Reaktionsführung bedeutet dies, daß hohe Konzentrationen an Monomeren und/oder die sogenannte batch-Fahrweise, bei der die gesamte Menge der Monomeren in einem wäßrigen Medium vorgelegt, emulgiert und anschließend auspolymerisiert wird, vermieden werden müssen. Auch die gezielte Einstellung definierter Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilungen und anderer Eigenschaften bereitet häufig Schwierigkeiten. Die gezielte Einstellung eines bestimmten Eigenschaftsprofils von Acrylatcopolymerisaten ist aber für ihre Verwendung als Bindemittel in Beschichtungsstoffen, insbesondere wäßrigen Beschichtungsstoffen, von großer Bedeutung, da hierdurch das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Beschichtungsstoffe direkt beeinflußt werden kann.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die radikalische Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere gezielt zu regeln.

So beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 98/01478 ein Verfahren, bei dem die Copolymerisation in Gegenwart eines radikalischen Starters und einer Thiocarbonylthio-Verbindung als Kettenübertragungsmittel durchgeführt wird.

- 5 Die internationale Patentanmeldung WO 92/13903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit einem niedrigen Molekulargewicht durch Radikalkettenpolymerisation in Gegenwart eines Gruppenübertragungsmittels, das eine Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung aufweist. Diese Verbindungen wirken nicht nur als Kettenübertragungsmittel, sondern auch als Wachstumsregler, so daß  
10 nur Copolymerisate mit niedrigem Molekulargewicht resultieren.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/15157 geht ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung hervor, bei dem ein Monomer mit einem Vinyl-  
15 terminierten Makromonomeren in Anwesenheit eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

Außerdem geht aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/37104 die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten mit definierten Molekulargewichten durch  
20 radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels mit einer C-C-Doppelbindung und mit Resten, die diese Doppelbindung bezüglich der radikalischen Anlagerung von Monomeren aktivieren, hervor.

Trotz bedeutsamer Fortschritte auf diesem Gebiet fehlt es noch immer an einem  
25 universell einsetzbaren Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation, das in einfacher Weise chemisch strukturierte Polymerisate, insbesondere Acrylatcopolymerisate, liefert und mit dessen Hilfe das Eigenschaftsprofil der Polymerisate im Hinblick auf ihre Anwendung in Beschichtungsstoffen, insbesondere wäßrigen Beschichtungsstoffen, die der Herstellung Klarlackierungen

und von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen dienen, gezielt eingestellt werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue wäßrige Primärdispersionen und  
5 Beschichtungsstoffe, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder  
flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale Partikel eines  
Teilchendurchmessers  $\leq 500$  nm, zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik  
nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich in einfacher Weise kontrolliert  
herstellen lassen. Die Copolymerisate, die in den neuen wäßrigen Primärdispersionen  
10 und Beschichtungsstoffen enthalten sind, sollen definierte Molekulargewichte  
aufweisen und sich auch nach der batch-Fahrweise herstellen lassen, ohne daß hierbei  
die Probleme auftreten, die mit der hohen Exothermie der radikalischen  
Polymerisation verbunden sind, wie die thermische Schädigung der Produkte bis hin  
zum Durchgehen des Reaktors. Darüber hinaus sollen die neuen wäßrigen  
15 Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe möglichst fein verteilte  
Vernetzungsmittel enthalten.

Des weiteren war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren  
zur Herstellung von wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffen durch  
20 radikalische Mikro- oder Miniemulsionpolymerisation zu finden, das die Nachteile  
des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern auch in der batch-  
Fahrweise durchgeführt werden kann, ohne daß die vorstehend geschilderten Problem  
auftreten, und es gestattet, das Eigenschaftsprofil der resultierenden Copolymerisate,  
insbesondere hinsichtlich des Molekulargewichts und der  
25 Molekulargewichtsverteilung gezielt einzustellen.

Demgemäß wurden die neuen wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe,  
enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel  
und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmesser  $\leq 500$



nm, gefunden, die durch kontrollierte radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation von

A) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und

5

B) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (A) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I



10

worin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens

15 zwei der Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

in der Gegenwart von zumindest

20

C) mindestens einem hydrophoben Vernetzungsmittel für das aus den Ausgangsprodukten (A) und (B) resultierende Copolymerisat

herstellbar sind und die im folgenden der Kürze halber als „erfindungsgemäße

25 Primärdispersionen bzw. Beschichtungsstoffe“ bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung wäßriger Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder

flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmesser  $\leq 500$  nm, durch kontrollierte radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation von

- 5 A) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und
- B) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (A) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I



worin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-  
 15 Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

20 in der Gegenwart von zumindest

- C) mindestens einem hydrophoben Vernetzungsmittel für das aus den Ausgangsprodukten (A) und (B) resultierende Copolymerisat
- 25 gefunden, das im folgenden der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet wird.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann  
5 nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, durch die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sowie das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, daß die in den erfindungsgemäßen Primärdispersionen enthaltenen Copolymerisate Eigenschaften aufwiesen, die sie für  
10 die Verwendung in Beschichtungsstoffen in hohem Maße geeignet machen. Außerdem war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Primärdispersionen direkt als Beschichtungsstoffe verwendet werden können, wobei sie sogar weniger Vernetzungsmittel als herkömmliche Beschichtungsstoffe benötigen. Nicht zuletzt war es überraschend, daß das erfindungsgemäße Verfahren die erfindungsgemäßen  
15 Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe in besonders einfacher Weise gezielt liefert, ohne daß hierbei die vorstehend beschriebenen, vom Stand der Technik her bekannten Probleme auftreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter der Eigenschaft hydrophil die  
20 konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wäßrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben. Demgemäß ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Eigenschaft hydrophob die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten, d. h., sie zeigen die Tendenz,  
25 in Wasser nicht einzudringen oder die wäßrige Phase zu verlassen. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Hydrophilie«, »Hydrophobie«, Seiten 294 und 295, verwiesen.

Erfindungsgemäß enthalten die Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe dispergierte und/oder emulgierte feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel. Die Größe der Polymerpartikel oder der dispergierten Kern-Schale-Partikel ergibt sich direkt aus dem nachfolgend  
5 beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren. Hierbei liegt der mittlere Teilchendurchmesser unter 500 nm. Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 500 nm, bevorzugt 50 bis 400 nm und ganz besonders bevorzugt 100 bis 350 nm. Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe weisen einen vorteilhaft hohen Feststoffgehalt, beispielsweise von über 20 Gew.-%, bevorzugt über  
10 30 Gew.-%, auf. Es können sogar Feststoffgehalte von über 40 Gew.-% erzielt werden. Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe haben eine geringe Viskosität, auch bei hohem Feststoffgehalt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kern-Schale-Partikel resultieren aus der  
15 Pffropfmischpolymerisation organischer Feststoffe und der nachstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Comonomeren (A) und (B). Vorzugsweise handelt es sich bei den organischen Feststoffen um hydrophobe Polymere, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP-A-0 401 565, Seite 3, Zeilen 5, bis Seite 4, Zeile 50, WO 97/49739, Seite 4, Zeilen 19, bis Seite 5, Zeile 3,  
20 oder EP-A-0 755 946, Seite 3, Zeile 26, bis Seite 5, Zeile 38, beschrieben werden. Diese hydrophoben Polymere können auch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe können auch  
25 eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, bei der 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 50 Gew.-%, des aus dem Comonomeren (A) und (B) resultierenden Copolymerisats eine Teilchengröße, bestimmt mit einer analytischen Ultrazentrifuge, von 20 bis 500 nm, insbesondere 50 bis 300 nm haben, und 20 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 50 bis 99 Gew.-% des Copolymerisats, eine

Teilchengröße von 200 bis 1.500 nm, insbesondere 300 bis 900 nm haben, wobei sich die Teilchengrößen um mindestens 50 nm, insbesondere um mindestens 100 nm, ganz besonders bevorzugt um mindestens 200 nm unterscheiden. Hinsichtlich der Meßmethode wird ergänzend auf die Zeilen 5 bis 9, der Seite 6 der deutschen  
5 Patentanmeldung DE-A-196 28 142 verwiesen.

Die erste erfindungswesentliche Ausgangsverbindung für die erfindungsgemäßen Primärdispersionen oder Beschichtungsstoffe bzw. für das erfindungsgemäße Verfahren ist mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (A).

10

Vorzugsweise wird hierbei mindestens ein Monomer (A) verwendet, das reaktive funktionelle Gruppen enthält, die mit den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (C) Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver  
15 funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R'' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

20

**Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller  
Gruppen**

25 Monomer (A) und Vernetzungsmittel (C)

oder

Vernetzungsmittel (C) und Monomer (A)

-SH

-C(O)-OH

12

	-NH <sub>2</sub>	-C(O)-O-C(O)-
	-OH	-NCO
5	-O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub>	-NH-C(O)-OR
	-O-(CO)-NH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -OH
10	>NH	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) <sub>2</sub>
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
15		-NH-C(O)-NR'R''
		= Si(OR) <sub>2</sub>
20		O -CH-CH <sub>2</sub>
<hr/>		
25	-C(O)-OH	O -CH-CH <sub>2</sub>
<hr/>		

Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Lagerung erfindungsgemäßen Primärdispersionen oder Beschichtungsstoffe keine unerwünschten Reaktionen eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren  
5 dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen Vernetzungstemperaturen von 100 °C bis 180 °C angewandt. Es werden daher  
10 vorzugsweise Monomere (A) mit Thio-, Hydroxyl-, Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxygruppen, insbesondere aber Amino-, Alkoxymethylamino- oder Hydroxylgruppen, speziell Hydroxylgruppen, einerseits und Vernetzungsmittel (C) mit Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, blockierten Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-  
15 Hydroxyalkylamidgruppen, insbesondere aber blockierten Isocyanat-, Urethan- oder Methylolethergruppen, andererseits angewandt.

Beispiele geeigneter Monomere (A) sind

- 20 a1) im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester,  
25 insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte

und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-,  
5 Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen  
10 zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A) führen.

- a2) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Alkoxymethylaminogruppe oder Iminogruppe pro Molekül tragen und im  
15 wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere  
20 Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat  
25 oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B.



epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether (hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2))  
5 gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß; N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat oder N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat und -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat und -methacrylat;

10

a3) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren  
15 Teilester; oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (a3) nicht als die alleinigen Monomeren (A) verwendet, sondern stets in Verbindung mit anderen Monomeren (A) und dies  
20 auch nur in solch geringen Mengen, daß die Monomeren (a3) nicht außerhalb der Tröpfchen der Miniemulsion polymerisieren.

a4) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können  
25 erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine

enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentri-  
5 Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester (a4) können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind,  
10 insbesondere aber Versatic®-Säuren, eingesetzt.

a5) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle  
15 des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird.

20

a6) Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.

25 a7) (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;

- a8) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.
- 5
- a9) Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol; Vinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylamino-alpha-
- 10 methylstyrol (alle Isomere) und/oder p-Vinylbenzolsulfonsäure.
- a10) Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.
- a11) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide wie
- 15 Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam, 1-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat,
- 20 Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.
- a12) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.
- 25
- a13) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$

von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

10 und/oder

a14) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure (vgl. Monomere a2).

Jedes der vorstehend genannten Monomeren (a1) bis (a14), ausgenommen das Monomer (a3), kann für sich alleine mit dem Monomeren (B) polymerisiert werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, mindestens zwei Monomere (A) zu verwenden, weil hierdurch das Eigenschaftsprofil der resultierenden Copolymerisate in besonders vorteilhafter Weise sehr breit variiert und dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Primärdispersionen oder der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ganz gezielt angepaßt werden kann.

25 Weitere Beispiele geeigneter Monomere (A) gehen aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 28 142, Seite 2, Zeile 50, bis Seite 3, Zeile 7, hervor.

Vorzugsweise werden die Monomeren (A) so ausgewählt, daß (Meth)Acrylatcopolymerisate resultieren, deren Eigenschaftsprofil in erster Linie von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylaten bestimmt wird. Als Comonomer (A) werden dann bevorzugt vinylaromatische Kohlenwasserstoffe (a9), insbesondere  
5 Styrol, verwendet.

Das zweite erfindungswesentliche Ausgangsprodukte für die Herstellung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe und für das erfindungsgemäße Verfahren ist mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer  
10 (B), das von den vorstehend beschriebenen Monomeren (A) verschieden ist.

Das erfindungsgemäß zu verwendende olefinisch ungesättigte Monomer (B) hat die allgemeine Formel I

15 In der allgemeinen Formel I stehen die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl-  
20 oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

25

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

- 5 Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diylbenzol.

10

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

15

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische

- 20 Reste verwendet werden.

- Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio,

Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; Hydroxylgruppen; und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, insbesondere Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N-Phenylamino, N-Cyclohexylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, 5 N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Monomere (B) sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N- 10 dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol).

Erfindungsgemäß können die Monomeren (B) einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei Monomeren (B) verwendet werden.

15

Vorzugsweise liegt der Anteil der Monomeren (B) an dem Monomerengemisch (A) und (B), jeweils bezogen auf das Gemisch, bei 0,01 bis 10, bevorzugt bei 0,1 bis 9,0, besonders bevorzugt bei 0,15 bis 8,0, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 7,0 und insbesondere 0,25 bis 6,0 Gew.-%.

20

Hinsichtlich der Reaktionsführung und der Eigenschaften der resultierenden Copolymerisate, insbesondere der Acrylatcopolymerisate, ist Diphenylethylen von ganz besonderem Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Monomere (A) und (B) werden in Gegenwart mindestens eines wasser- und/oder öllöslichen, Radikale bildenden Initiators miteinander zu Copolymerisaten umgesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid;

Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise Azodinitrile wie 5 Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 28 142, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben. Es können auch Kombinationen dieser Initiatoren eingesetzt werden.

10

Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (A) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 15 bis 10 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Initiator zu den Monomeren (B) 5 : 1 bis 1 : 20.

20 Erfindungsgemäß werden die Monomeren (A) und (B) in der Gegenwart mindestens eines hydrophoben Vernetzungsmittels copolymerisiert. Vorzugsweise enthalten die hydrophoben Vernetzungsmittel die vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen, die mit den in den resultierenden Copolymerisaten vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen 25 Vernetzungsreaktionen eingehen.

Beispiele besonders gut geeigneter Vernetzungsmittel (C) sind blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine oder vollständig veretherte Aminoplastharze.



Beispiele geeigneter Blockierungsmittel für die Herstellung der blockierten Polyisocyanate (C) sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel:

5

i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;

10 ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;

iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;

15

iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, 20 Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

25

v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- 5 vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 10 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 15 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 20 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 25 xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, insbesondere Dimethylpyrazol, oder Triazole; sowie

xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

5

Beispiele geeigneter zu blockierender organischer Polyisocyanate sind insbesondere die sogenannten Lackpolyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von  
10 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000.

Weitere Beispiele für geeignete zu blockierende Polyisocyanate sind in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der  
15 Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

20 Weitere Beispiele geeigneter zu blockierender Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Urettdiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.  
25 Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma

Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentylcyclohexan; oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan  
5 oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

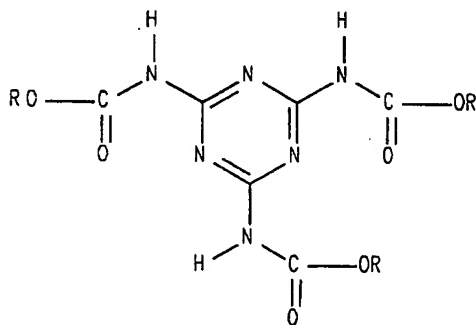
10 Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

15

Beispiele für besonders gut geeignete Aminoplastharze (C) sind Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze. Hierbei kann jedes für Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme  
20 Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in  
25 Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel

Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Die besonders gut geeigneten Tris(alkoxycarbonylamino)triazine wiesen die folgende  
5 Formel auf:



10

Beispiele für besonders gut geeignete Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

15

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

20

Von den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (C) bieten die blockierten Polyisocyanate besondere Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Verhältnis der Monomeren (A), die komplementäre reaktive funktionelle Gruppen enthalten, zu den Vernetzungsmitteln (C) sehr breit variieren. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Molverhältnis von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in (A) zu komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in (C) bei 5,0 : 1,0 bis 1,0 : 5,0, bevorzugt 4,0 : 1,0  
10 bis 1,0 : 4,0, besonders bevorzugt 3,0 : 1,0 bis 1,0 : 3,0 und insbesondere 2,0 : 1 bis 1 : 2,0 liegt. Besondere Vorteile resultieren, wenn das Molverhältnis bei etwa oder genau 1,0 : 1,0 liegt.

- Neben den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden  
15 hydrophoben Vernetzungsmitteln (C) können bei der Copolymerisation der erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren (A) und (B) auch noch von (C) verschiedene hydrophobe Verbindungen (D) zugegeben sein. Diese hydrophoben Verbindungen (D) werden von der Fachwelt auch als Costabilisatoren bezeichnet.
- 20 Bei den hydrophoben Verbindungen (D) handelt es sich um wasserunlösliche niedermolekulare, oligomere oder polymere Substanzen. Beispiele geeigneter hydrophober Verbindungen (D) sind Ester von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkoholen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Ester von Vinyl- und/oder  
25 Allylalkohol mit 12 bis 30 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisenden Alkanmonocarbon-, sulfon- und/oder phosphonsäuren; Amide von 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylaminen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Makromomere auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen mit im

statistischen Mittel mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; Polysiloxanmakromonomere mit im statistischen Mittel mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; oligomere und/oder polymere Polymerisations-, Polykondensations- und/oder Polyadditionsprodukte; wasserunlösliche Molekulargewichtsregler, insbesondere Mercaptane; aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische halogenierte und/oder nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe; Alkanole und/oder Alkylamine mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Organosilane und/oder -siloxane; pflanzliche, tierische, halbsynthetische und/oder synthetische Öle; hydrophobe Farbstoffe. Weiterer Beispiele geeigneter hydrophober Verbindungen (D) bzw. Costabilisatoren (D) sowie die Mengen, in denen sie vorteilhafterweise angewandt werden, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 28 142, Seite 4, Zeilen 37 bis 59, bekannt.

Des weiteren können die erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren (A) und (B) in der Gegenwart von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden (E) copolymerisiert werden. Beispiele geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloide (E) sowie die Mengen, in denen sie vorteilhafterweise angewandt werden, gehen aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 28 142, Seite 3, Zeilen 8 bis 48, hervor.

20

Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung ist das aus den Comonomeren (A) und (B) gebildete Copolymerisat keinerlei Beschränkungen unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die die Copolymerisation so geführt, daß eine Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von  $\leq 12$ , besonders bevorzugt  $\leq 10$  und insbesondere  $\leq 7$  resultiert. Die Molekulargewichte der Bestandteile (A) sind durch die Wahl des Verhältnisses von Monomer (A) zu Monomer (B) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere

der Gehalt an Monomer (B) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Monomer (B) ist, desto geringer ist das erhaltene Molekulargewicht.

Als Reaktoren für die Copolymerisationsverfahren kommen die üblichen und  
5 bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-B-1 071 241 oder EP-A-0 498 583 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht. Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in Rührkesseln oder  
10 Taylorreaktoren, durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so ausgelegt werden, daß auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt.

15 Erfindungsgemäß wird die Copolymerisation in einem wäßrigen Medium durchgeführt.

Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium außer den vorstehend im Detail beschriebenen Vernetzungsmitteln (C)  
20 sowie gegebenenfalls hydrophoben Verbindungen (D) und/oder Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden (E) übliche und bekannte Lackadditive (F) und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten, sofern diese nicht die Copolymerisation in negativer Weise beeinflussen oder gar hemmen. Im Rahmen der  
25 vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt.

Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.



Die Copolymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 30 bis 95°C, ganz besonders bevorzugt 50 bis 90 °C, gewählt wird.

- 5 Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomere (A) und/oder (B) kann die Copolymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden. Hierbei können in Einzelfällen auch höhere Temperaturen als 95°C angewandt werden.

10

Hierbei erweist sich als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß es auch in batch-Fahrweise durchgeführt werden kann. Ansonsten können auch die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 28 142, Seite 4, Zeilen 6 bis 36, beschriebenen Fahrweisen angewandt werden.

15

- Erfindungsgemäß wird die Copolymerisation in einer Mikro- oder Miniemulsion, insbesondere einer Miniemulsion, durchgeführt. Hierbei liegt der mittlere Teilchendurchmesser der emulgierten Monomertröpfchen unter 500 nm. Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 500 nm, bevorzugt 50 bis 400 nm und ganz  
20 besonders bevorzugt 100 bis 350 nm. Bei dem Teilchendurchmesser handelt es sich um den sogenannten z-mittleren Teilchendurchmesser, der mittels der Photonenkorrelationsspektroskopie nach dem Prinzip der dynamischen, quasielastischen Lichtstreuung bestimmt wird. Hierfür kann beispielsweise ein Coulter N4 Plus Particle Analyzer der Firma Coulter Scientific Instruments oder ein  
25 PCS Malvern Zetasizer 1000 benutzt werden. Üblicherweise wird die Messung an einer wäßrigen Emulsion, welche 0,01 Gew.-% der emulgierten Monomertröpfchen enthält, durchgeführt. Die wäßrige Emulsion enthält des weiteren in der wäßrigen Phase die entsprechenden Monomeren in gelöster Form (bis zur Sättigung), damit sich die emulgierten Monomertröpfchen nicht auflösen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so ausgeführt werden, daß die vorstehend beschriebene bimodale Teilchengrößenverteilung resultiert. Verfahren zur Herstellung bimodaler Teilchengrößenverteilungen sind auf dem hier in Rede  
5 stehenden technologischen Gebiet üblich und bekannt. Vorzugsweise wird das in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 28 142, Seite 5, Zeilen 31 bis 49, beschriebene Saat-Verfahren angewandt.

Die Herstellung der Miniemulsion im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens  
10 weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren der Dispergierung oder Emulgierung in einem hohen Scherfeld. Beispiele geeigneter Verfahren werden in den Patentschriften DE-A-196 28 142, Seite 5, Zeilen 1 bis 30, DE-A-196 28 143, Seite 7, Zeilen 30 bis 58, oder EP-A-0 401 565, Zeilen 27 bis 51, beschrieben.

15 Es ist ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Primärdispersionen, daß sie bereits als solche als erfindungsgemäßer Beschichtungsstoffe, bevorzugt Füller, Unidecklacke, Wasserbasislacke und Klarlacke, insbesondere Klarlacke, verwendet werden können. Für diese Verwendungszwecke kann den erfindungsgemäßen  
20 Primärdispersionen vor, während und/oder nach ihrer Herstellung mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv (F) in wirksamen Mengen zugesetzt werden. Hierbei werden vor oder während der Herstellung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen nur solche Lackadditive (F) zugesetzt, die die Miniemulsionspolymerisation nicht stören oder gar ganz inhibieren. Der Fachmann  
25 kann solche Lackadditive (F) anhand seines allgemeinen Fachwissens identifizieren. Vorzugsweise werden die genannten Lackadditive (F) nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen zugesetzt.

Beispiele geeigneter Lackadditive (F) sind Pigmente, wie sie in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente«; Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«; Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«; Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«; Seite 563, »Thioindigo-Pigmente«; und Seite 567, »Titandioxid-Pigmente«; beschrieben werden. Diese Additive (F) werden verwendet, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Füller, Unidecklacke oder Wasserbasislacke, insbesondere aber als Wasserbasislacke im Rahmen des sogenannten Naß-in-naß-Verfahrens (vgl. beispielsweise das europäische Patent 0 089 497) zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen verwendet werden.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (F), die sowohl in den pigmentierten Lacken als auch in den nicht pigmentierten verwendet werden können, sind oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in der Patentschrift DE-A-197 36 535 beschriebenen, Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE-A-40 09 858 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die in den Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 730 613 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, oder Polyharnstoffe

Weitere Beispiele geeigneter Additive (F) sind organische und anorganische Füllstoffe, thermisch härtbare Reaktivverdünner, niedrig siedende und/oder hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“), UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Katalysatoren für die Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive,

Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive oder Flammenschutzmittel. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 5 1998, beschrieben.

Sollen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch mit aktinischer Strahlung härtbar sein (Dual Cure), enthalten sie Additive (F), die mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Bei der aktinischen Strahlung kann es sich um elektromagnetische 10 Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Licht oder Röntgenstrahlung oder um Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung handeln. Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer Additive (F) sind aus dem deutschen Patent DE-C-197 09 467 bekannt.

15 Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag 20 (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze nicht geschädigt 25 werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet. Hierbei kommt

er insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder  
5 industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden,  
10 die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma  
15 oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten thermischen Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen  
20 mit IR-Lampen, die im Falle von Dual Cure noch durch die Bestrahlung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden kann. Hierbei können Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen angewandt werden.

25

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Chemikalien- und

Witterungsbeständigkeit auf. Demgemäß sind auch die erfindungsgemäßen Substrate, die mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung enthalten, von einem besonders hohen Gebrauchswert und einer besonders langen Gebrauchsdauer, was sie für Hersteller und Anwender wirtschaftlich und technisch besonders attraktiv macht.

5

## Beispiele

### Beispiele 1 bis 4

#### 10 Die Herstellung erfindungsgemäßer Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Für die Durchführung der Beispiele 1 bis 4 wurde zunächst ein Emulgator im Wasser gelöst. Anschließend wurden olefinisch ungesättigte Monomere (A), Diphenylethylen  
15 (B), ein blockiertes Polyisocyanat (C) und ein öllöslicher Initiator miteinander vermischt. Die resultierende organische Lösung wurde unter Verwendung eines Ultraturrax bei Raumtemperatur innerhalb von 40 Sekunden in eine milchige Emulsion überführt. Die resultierenden Präemulsionen waren für einige Minuten stabil, d. h., sie wiesen keine Phasentrennung auf und konnten somit problemlos  
20 mittels eines Hochdruckhomogenisierungsaggregats zu feinteiligen Miniemulsionen weiterverarbeitet werden. Zur Herstellung der Miniemulsionen der Beispiele 1 bis 4 wurden die einzelnen Präemulsionen in den Vorratsbehälter eines Druckentspannungshomogenisators gegeben und während 10 Minuten bei Maximaldruck in Kreisfahrweise unter Kühlung emulgiert. Die Miniemulsionen der  
25 Beispiele 1 bis 4 wiesen nach der Emulgierung Partikelgrößen im Bereich von 100 nm bis 500 nm und einen Gehalt an Monomermischung und Polyisocyanat (100 %ig) von, bezogen auf die Gesamtmenge der jeweiligen Miniemulsion, 40 Gew.-% auf und waren über mehrere Wochen lagerstabil.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die verwendeten Ausgangsprodukte der Miniemulsionen der Beispiele 1 bis 4, die Mengen, in denen sie eingesetzt wurden, sowie die z-mittleren Teilchendurchmesser der Monomertröpfchen, die mittels der Photonenkorrelationsspektroskopie nach dem Prinzip der dynamischen, 5 quasielastischen Lichtstreuung bestimmt wurden.

Die Miniemulsionen der Beispiele 1 bis 4 wurden in geeignete Stahleaktoren überführt und unter Rühren langsam auf 80 bis 90°C erwärmt. Die Miniemulsionen wurden bei dieser Temperatur so lange gerührt, bis der Feststoffgehalt der 10 resultierenden erfindungsgemäßen Primärdispersionen 1 bis 4 nicht mehr länger anstieg. Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen waren über mehrere Wochen absetzstabil.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Polymerisationsdauer, die nach Fox 15 errechnete theoretische Glasübergangstemperatur  $T_g$  der in den erfindungsgemäßen Primärdispersionen enthaltenen Copolymerisate, ihre Hydroxylzahl, ihr Molekulargewicht und ihre Uneinheitlichkeit der Molekulargewichtsverteilung sowie die z-mittleren Teilchendurchmesser und die Feststoffgehalte und die pH-Werte der erfindungsgemäßen Primärdispersionen.

20

Die z-mittleren Teilchendurchmesser der Miniemulsionen 1 bis 4 und der erfindungsgemäßen Primärdispersionen 1 bis 4 wurden mit einem PCS Malvern Zetasizer 1000 gemessen.

25 Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen der Beispiele 1 bis 4 wurden mit einer Naßfilmdicke von 150 µm auf Glasplatten aufgerakelt und während 30 Minuten bei 145°C, 160°C und 180°C eingebrannt.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der resultierenden erfindungsgemäßen Klarlackierungen der Beispiele 1 bis 4.

- 5 Die Ergebnisse belegen, daß die erfindungsgemäßen Klarlackierungen eine hohe Lösemittelstabilität, einen hohen Glanz und eine glatte Oberfläche aufweisen.

10 **Tabelle 1: Stoffliche Zusammensetzung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Miniemulsionen 1 bis 4, Polymerisationsbedingungen, stoffliche Zusammensetzung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Primärdispersionen 1 bis 4 sowie wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klarlackierungen 1 bis 4**

15	Beispiel	1	2	3	4
----	----------	---	---	---	---

### Miniemulsion:

**Zusammensetzung (Gewichtsteile):**

20	Emulgator <sup>a)</sup>	0,521	0,521	0,521	0,521
	Methylmethacrylat	16,95	16,95	16,95	16,95
	n-Butylmethacrylat	13,69	13,69	13,69	13,69
	Styrol	15,32	14,99	14,34	13,04
	Hydroxypropylmethacrylat	18,25	18,25	18,25	18,25
25	Diphenylethylen	0,978	1,3	1,955	3,264
	Blockiertes Polyisocyanat <sup>b)</sup>	34,29	34,29	34,29	34,29
	Verhältnis OH : NCO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
	Teilchendurchmesser (nm)	151	144	153	151



Polymerisation:Initiator <sup>e)</sup> (Gewichtsteile pro 100

Gewichtsteile Emulgator,

Monomermischung und

5	blockiertes Polyisocyanat)	3,26	3,26	3,26	3,26
	Polymerisationsdauer (h)	10,5	7,0	17,5	11,0

Primärdispersion:

	Feststoffgehalt <sup>d)</sup> (Gew.-%)	37,9	36,2	35,7	34,7
10	Teilchendurchmesser (nm)	143	154	154	153
	pH-Wert	6,0	6,0	6,0	6,0
	Bodensatz naß (g)	0	0	0	0

Copolymerisat:

15	Zahlenmittleres Molekulargewicht				
	Mn <sup>e)</sup> (Dalton)	19.300	14.880	11.550	8.787
	Massenmittlere Molekulargewicht				
	Mw <sup>e)</sup> (Dalton)	110.600	80.490	59.150	44.660
	Uneinheitlichkeit Mw/Mn	5,73	5,41	5,18	5,08
20	Glasübergangstemperatur				
	(theoretisch nach Fox) (°C)	74,55	74,55	74,55	74,55
	Hydroxylzahl (mg KOH/g)	109	109	109	109

Klarlackierung:

25	MEK-DH <sup>f)</sup> (145/160/180°C)	3/190/	5/45/	3/90/	1/74/
		>200	>200	>200	>200
	Glanz (visuell)	hoch	hoch	hoch	hoch
	Oberflächenstruktur <sup>g)</sup> (visuell)	2	1	1	1

- a) Natriumlaurylsulfat, Texapon® der Firma Henkel;
- b) mit Dimethylpyrazol blockiertes handelsübliches Polyisocyanat;
- 5 c) tert.-Butylperoxyethylhexanoat;
- d) 130 °C, eine Stunde;
- 10 e) gemessen mit Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard;
- f) Anzahl der Doppelhübe mit einem mit Methylethylketon getränkten Wattebausch;
- 15 g) Benotung: 1 = gut, 2 = befriedigend, 3 = schlecht;

#### Beispiele 5 und 6

20

#### Die Herstellung erfindungsgemäßer Primärdispersionen und Klarlackierungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Für die Durchführung der Beispiele 5 und 6 wurde das Verfahren des Beispiels 2  
25 wiederholt, nur daß anstelle des öllöslichen Initiators tert.-Butylperoxyethylhexanoat der wasserlösliche Initiator Ammoniumperoxodisulfat angewandt wurde. Außerdem wurden bei dem Beispiel 5 die Miniemulsion und die 24 %ige wäßrige Ammoniumperoxodisulfatlösung in zwei getrennten Zuläufen gleichzeitig über einen Zeitraum von zwei Stunden zudosiert. Des weiteren wurde bei Beispiel 6 die

Miniemulsion bei 80°C vorgelegt und gerührt, und die 24 %ige Ammoniumperoxodisulfatlösung wurde während zwei Stunden gleichmäßig zugetropft. Die Miniemulsionen 5 und 6 wiesen einen Gehalt an Monomermischung und Polyisocyanat (100 %ig) von, bezogen auf die Gesamtmenge der jeweiligen  
 5 Miniemulsion, 35 Gew.-% auf und waren über mehrere Wochen lagerstabil.

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Ausgangsprodukte und ihre Mengen sowie die Versuchsergebnisse.

10

**Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Miniemulsionen 5 und 6, Polymerisationsbedingungen, stoffliche Zusammensetzung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Primärdispersionen 5 und  
 15 6 sowie wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klarlackierungen 5 und 6**

Beispiel	5	6
----------	---	---

20

Miniemulsion:

Zusammensetzung (Gewichtsteile):

Emulgator <sup>a)</sup>	0,2	0,2
Methylmethacrylat	17,0	17,0
25 n-Butylmethacrylat	13,73	13,73
Styrol	15,04	15,04
Hydroxypropylmethacrylat	18,31	18,31
Diphenylethylen	1,31	1,31
Blockiertes Polyisocyanat <sup>b)</sup>	34,4	34,4

42

Verhältnis OH : NCO	1 : 1	1 : 1
Teilchendurchmesser (nm)	210	210

Polymerisation:5 Initiator <sup>c)</sup> (Gewichtsteile pro 100

Gewichtsteile Emulgator,

Monomermischung und

blockiertes Polyisocyanat) 1,96 1,96

Polymerisationsdauer (h) 4,0 3,0

10

Primärdispersion:Feststoffgehalt <sup>d)</sup> (Gew.-%) 32,7 34,4

Teilchendurchmesser (nm) 273 314

pH-Wert 3,6 3,1

15

Copolymerisat:

Zahlenmittleres Molekulargewicht

Mn <sup>e)</sup> (Dalton) 11.740 12.020

Massenmittlere Molekulargewicht

20 Mw <sup>e)</sup> (Dalton) 19.830 20.660

Uneinheitlichkeit Mw/Mn 1,69 1,72

Glasübergangstemperatur

(theoretisch nach Fox) (°C) 74.55 74.55

Hydroxylzahl (mg KOH/g) 109 109

25

Klarlackierung:MEK-DH <sup>h)</sup> (145/160/180°C) 78/200/ 81/200/

&gt;200 &gt;200

Oberflächenstruktur <sup>g)</sup> (visuell) 2 2

- 
- a) Natriumlaurylsulfat, Texapon® der Firma Henkel;
- 5 b) mit Dimethylpyrazol blockiertes handelsübliches Polyisocyanat;
- c) Ammoniumperoxodisulfat 100 %ig;
- d) 130 °C, eine Stunde;
- 10 e) gemessen mit Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard;
- f) Anzahl der Doppelhübe mit einem mit Methylethylketon getränkten
- 15 Wattebausch;
- g) Benotung: 1 = gut, 2 = befriedigend, 3 = schlecht;

Die Ergebnisse belegen die besonders hohe Lösemittelbeständigkeit der

20 erfindungsgemäßen Klarlackierungen 5 und 6.

## Wäßrige Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

### Patentansprüche

- 5
1. Wäßrige Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmesser  $\leq 500$  nm, herstellbar durch kontrollierte radikalische Mikro- oder
- 10 Miniemulsionspolymerisation von
- A) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und
- B) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (A)
- 15 verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I



- 20 worin die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  für
- 25 substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

in der Gegenwart von zumindest

C) mindestens einem hydrophoben Vernetzungsmittel für das aus den Ausgangsprodukten (A) und (B) resultierende Copolymerisat.

5

2. Verfahren zur Herstellung wäßriger Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmesser  $\leq 500$  nm, durch kontrollierte radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation von

10

A) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und

B) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (A) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I

15



20

worin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

25

in der Gegenwart von zumindest

C) mindestens einem hydrophoben Vernetzungsmittel für das aus den Ausgangsprodukten (A) und (B) resultierende Copolymerisat.

5

3. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1 und das Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Arylresten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  der Verbindung (B) um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste, handelt.

10

4. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1 oder 3 und das Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten in den Resten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  der Verbindung (B) elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amionogruppen sind.

20

5. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 4 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel (C) blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder vollständig veretherte Aminoplastharze verwendet werden.

25

6. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis



5, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (A) und (B) in der Gegenwart mindestens einer weiteren, von dem Vernetzungsmittel (C) verschiedenen hydrophoben Verbindung (D) copolymerisiert werden.

- 5 7. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe und das Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den hydrophoben Verbindungen (D) um wasserunlösliche niedermolekulare, oligomere oder polymere Substanzen handelt.
- 10 8. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe und das Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobe Verbindungen (D) Ester von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkoholen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Ester von Vinyl- und/oder Allylalkohol mit  
15 12 bis 30 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisenden Alkanmonocarbon-, sulfon- und/oder phosphonsäuren; Amide von 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylaminen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Makromomere auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen mit im statistischen Mittel  
20 mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; Polysiloxanmakromomere mit im statistischen Mittel mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; oligomere und/oder polymere Polymerisations-, Polykondensations- und/oder Polyadditionsprodukte; wasserunlösliche  
25 Molekulargewichtsregler, insbesondere Mercaptane; aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische halogenierte und/oder nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe; Alkanole und/oder Alkylamine mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Organosilane und/oder –

siloxane; pflanzliche, tierische, halbsynthetische und/oder synthetische Öle; und/oder hydrophobe Farbstoffe verwendet werden.

9. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 8 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (A) und (B) in der Gegenwart von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden (E) copolymerisiert werden.
10. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 9 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere (A)
- a1) im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester;
  - a2) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind;
  - a3) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen;
  - a4) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül;
  - a5) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül;
  - a6) cyclische und/oder acyclische Olefine;

- a7) (Meth)Acrylsäureamide;
- a8) Epoxidgruppen enthaltende Monomere;
- 5 a9) vinylaromatische Kohlenwasserstoffe;
- a10) Nitrile;
- 10 a11) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder  
Vinylidendihalogenide, N-Vinylpyrrolidon, Vinylether und/oder  
Vinylester;
- a12) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester;
- 15 a13) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres  
Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5  
ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen;  
und/oder
- 20 a14) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch  
Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und  
anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit  
Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;
- 25 verwendet werden, mit der Maßgabe, daß die Monomeren (a3) nicht als die  
alleinigen Monomeren (A) verwendet werden.
11. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe und das Verfahren  
nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein

Monomer (A) verwendet, das reaktive funktionelle Gruppen enthält, die mit den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (C) Vernetzungsreaktionen eingehen können.

- 5 12. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 11 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die kontrollierte radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation durch wasser- und/oder öllösliche, Radikale bildende Initiatoren initiiert wird.
- 10 13. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 12 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den dispergierten Teilchen um Kern-Schale-Partikel mit Kernen aus organischen Feststoffen und mit Schalen aus Polymerisaten, welche mindestens ein Monomer (A) und mindestens ein
- 15 Monomer (B) einpolymerisiert enthalten, handelt.
14. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 13 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kerne der Kern-Schale-Partikel durch
- 20 radikalische, insbesondere kontrollierte radikalische, Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation hergestellt werden.
15. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein
- 25 Lackadditiv (F) enthalten.

16. Die wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile enthalten.
- 5 17. Verwendung der wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 16 oder der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 13 hergestellten wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe in der Automobilerst- und -reparaturalackierung, der industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating, 10 Container Coating und der Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, und der Möbellackierung.
17. Grundierte oder ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens eine ein- oder mehrschichtige Klarlackierung und/oder mindestens eine ein- oder 15 mehrschichtige farb- und/oder effektgebende Lackierung auf der Basis der wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 16 oder der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 14 hergestellten wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe.
- 20